Über eine

Darstellungsweise mononitrierter secundärer aromatischer Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Carl Reese

aus Stade, Prov. Hannover.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0149

Nach bekannten Methoden sind secundäre aromatische Amine wie Alkylaniline und Diphenilamine nicht schwer zu erhalten. Dagegen ist die Herstellung ihrer Mononitroderivate mehr oder weniger schwierig und umständlich, da der directe Weg, die Einführung einer Nitrogruppe durch Nitrierung der Amine selbst, die gewünschten Resultate nicht liefert.

Zur Übersicht dessen, was bis jetzt von der erwähnten Körperklasse bekannt ist, seien hier zur Bildung mononitrierter secundärer aromatischer Amine verschiedene Möglichkeiten und die aus denselben gezogenen Resultate aufgeführt.

I.

Bildung alkylierter Mononitroaniline.

Da diese Verbindungen durch Nitrierung secundärer Aniline nicht zu erhalten sind, lag es nahe, analog der Bildung der Alkylaniline, Halogenalkyl auf die Nitroaniline einwirken zu lassen. Man hatte hierin sehr bald Erfolg bei dem m-Nitranilin, während die Reaktion für die Para- und Ortho-Verbindung lange Zeit als unausführbar angesehen wurde. In letzterer Zeit gelang es jedoch Schweizer[1]), das p-Nitroaethylanilin durch geeignete Einwirkung von Bromaethyl auf p-Nitranilin bei Gegenwart von Alkali

[1]) Ber. 19. 149.

in guter Ausbeute zu erhalten. Dagegen konnte man durch diese einfache Methode bis jetzt nicht zu der entsprechenden Ortho-Verbindung gelangen. Das o-Nitroaethylanilin erhielt A. Hempel[1]) durch Erhitzen von Orthonitrophenylaethylenaether mit alkoholischem Aethylamin auf 140°.

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung alkylierter Mononitraniline wäre die Einwirkung von halogen-wasserstoffsauren Nitranilinen auf Alkohole. Dieselbe führt aber nicht zum Ziele.

II.

Herstellung phenylierter Mononitraniline (Mononitrodiphenylamine).

Die Einführung einer Nitrogruppe in Diphenylamin ist durch directe Nitrierung nicht gelungen, da auf diesem Wege gleich höhere Homologe, sehr leicht das Hexanitrodiphenilamin, entstehen.

Diesem Verfahren am nächsten liegt die Darstellung des p-Nitrodiphenylamins von O. N. Witt[2]), welcher durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Amylnitrit auf Diphenylamin das p-Nitrodiphenylnitrosamin erhielt. Aus diesem Körper konnte er durch Eliminierung der Nitroso-Gruppe zum p-Nitrodiphenylamin gelangen.

Da die directe Nitrierung nicht zum Ziele führte, war es wohl das Nächste, analog der Bildung des Diphenylamins aus salzsaurem Anilin und Anilin zu verfahren, und auf die primären Nitraniline salzsaures Anilin einwirken zu lassen. Dass dieser naheliegende Versuch gemacht ist, erscheint zweifellos; da aber nichts darüber berichtet ist, dürften die betreffenden Versuche ohne Erfolg geblieben sein.

---

[1]) Journal f. pr. Ch. II. 39. 199.
[2]) Ber. 11. 756.

Das schon oben erwähnte p-Nitrodiphenylamin ist noch auf andere Weise von E. Lellmann[1]) dargestellt worden. Derselbe erhielt durch geeignete schwache Nitrierung des Benzoyldiphenylamins ein einheitliches Mononitroderivat, aus welchem durch Eliminierung der Benzoylgruppe das p-Nitrodiphenylamin resultierte. Auf analoge Weise gelangte Lellmann auch zu dem o-nitro-Diparaditolylamin. Es erhellt hieraus, dass bei dieser Reaktion die Ortho-Stellung durch die Nitrogruppe nur dann eingenommen wird, wenn beide Para-Stellungen schon besetzt sind.

Ferner hat M. Schöpff[2]) das o-Nitrophenylamin und das o-nitrophenyl-o-Tolylamin, wie auch das o-nitrophenyl-p-Tolylamin dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Anilin resp. p-oder-o-Toluidin auf o-Bromnitrobenzol, wobei aber die Ausbeute als nicht lohnend bezeichnet wird.

Vor kurzer Zeit hat Paul Fischer[3]) bei einer Untersuchung über die Einwirkung des Amoniaks und Anilins auf einige Chlornitrobenzolsulfosäuren aus der p-anilido-m-nitro-Benzolsulfosäure durch Abspaltung der Sulfogruppe das o-Nitrodiphenylamin in einer Ausbeute von 60—70 % erhalten.

Da die p-und-o-Chlor-m-nitro-Benzolsulfosäuren[4]) leicht herzustellen sind, wurde ich veranlasst, ihre Einwirkung auf einige andere Derivate des Amoniaks, sowie besonders die Eliminierung der Sulfogruppe aus den resultierenden Verbindungen zu untersuchen, um zu prüfen, ob sich aus diesem Verfahren eine anwendbare allgemeine Methode zur Darstellung mononitrierter aromatischer secundärer Amine ergäbe.

---

[1]) Ber. 15. 826.
[2]) Ber. 23. 1842.
[3]) Ber. 24. 3785.
[4]) Ber. 24. 3785.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Einwirkung der Homologen des Anilins o- und p-Toluidins und des as.-m-Xylidins auf die o- resp. p-Chlornitrobenzolsulfosäure untersucht, um aus den hierdurch entstehenden Sulfosäuren durch Eliminierung der Sulfogruppe zu mononitrierten Homologen des Diphenylamins zu gelangen, ferner auch die Einwirkung des Aethylamins, um auf gleiche Weise aethylierte Nitraniline zu erhalten. Zur weiteren Charakterisierung der Nitrokörper wurden diese zum Teil durch Reduktion in die entsprechenden Amidoverbindungen überführt.

Folgende Gleichungen mögen die anzuwendenden Reaktionen veranschaulichen

$$1)\ C_6H_3\begin{cases}Cl\\NO_2\\SO_3H\end{cases} + 2R\cdot NH_2 =$$

$$C_6H_3\begin{cases}NH\cdot R\\NO_2\\SO_3H\end{cases} + R\cdot NH_2\cdot HCl$$

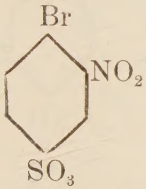
$$2)\ C_6H_3\begin{cases}NH\cdot R\\NO_2\\SO_3H\end{cases} + H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH\cdot R\\NO_2\end{cases} + H_2SO_4$$

I.

Bildung von secundären Orthonitranilinderivaten.

1) Auf die von Andrews[1]) dargestellte p-Brom-m-nitro-Benzolsulfosäure[2]),



in welcher sich das durch den Aminrest zu ersetzende Halogen zur Nitrogruppe in Ortho-Stellung befindet, liess ich zunächst o-Toluidin einwirken. Es wurde versucht, diese Reaktion durch Kochen von einem Teil Sulfosäure und drei Teilen o-Toluidin in alkoholischer Lösung auszuführen. Allein dieses Verfahren führte nicht zum gewünschten Ziele. Nach etwa 10stündigem Sieden zeigte die etwas rot gefärbte Lösung auf Zusatz von salpetersaurem Silber nur sehr schwache Halogenreaktion. Der beim Erkalten gebildete schwach rötliche Krystallbrei lieferte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser farblose Blättchen, welche sich als das Bromnitrobenzolsaure o-Toluidin erwiesen.

Die Stickstoffbestimmung ergab

Substanz (s) = 0,2677; 0,259.
Volumen (v) = 17,5; 16,6.
Temperatur (t) = 23,5; 18.
Barometerstand (b) = 768; 761.

---

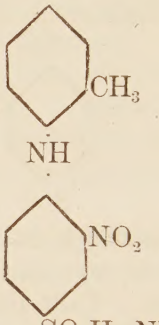
[1]) Ber. 13. 2126.

[2]) Zuerst wandte ich die Brom-Verbindung an, nachdem aber P. Fischer die entsprechende Chlorverbindung dargestellt hatte, benutzte ich letztere der Billigkeit halber. In der Wirkung beider ist kein wesentlicher Unterschied.

Für $C_{13}H_{14}N_2O_5S.Br = 390$:

Gefunden		Berechnet
I	II	
7,42	7,41	N = 7,18.

2) p-(1; 2) toluido-m-nitrobenzolsulfosaures o-Toluidin.[1])



$SO_3H \cdot NH_2C_6H_4CH_3(1;2)$

Da nach dem vorigen Versuche der Austausch des Halogens durch den Toluidinrest bei der Siedetemperatur des Alkohols wenig oder garnicht erfolgt, wurden ein Teil der Sulfosäure in der fünffachen Menge des bei 197° siedenden o-Toluidins gekocht. Nach etwa einstündigem Erhitzen hatte sich der Kolbeninhalt tief braun-rot gefärbt. Nach Zusatz von heissem Wasser wurde das überschüssige Toluidin durch Wasserdämpfe verjagt. Die zurückbleibende Lösung zeigte mit etwas Silbernitrat versetzt, starke Halogenreaktion. Bei dem Erkalten krystallisierte in schönen braun-roten Nadeln ein Körper, der sich als das p-(1; 2) toluido-m-nitrobenzolsulfosaure o-Toluidin erwies. Dieses Salz ist in Wasser, besonders in heissem, leicht löslich, wenig löslich ist es in Alkohol, Aceton Chloroform, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff.

[1]) Zur Vermeidung von Missverständnissen bezeichne ich, sofern ein Wort zweier Bezeichnungen bedarf, die Stellung der in den Aminresten enthaltenen Seitengruppen durch Zahlen.

Analyse:

I. 0,2332 g. s. ergaben 0,4974 g. CO_2
0,1118 g. H_2O.

II. 0,1310 g. „ v = 11,6; t = 17,5; b = 771,5
0,1818 g. „ v = 16; t = 16; b = 769.

III. 0,2845 g. „ 0,1631 gr. $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden		
$C_{20}H_{21}N_3O_5S$	I	II	III.
C = 57,83 %	58,16		—
H = 5,06 %	5,33	—	—
N = 10,12 %	—	10,46; 10,38	—
S = 7,71 %	—	—	7,87.

3) p- (1 ; 2) toluido-m-nitrobenzolsulfosaures Barium.

$$C_6H_3 \begin{cases} (4)NH \cdot C_6H_4CH_3(1\,;\,2) \\ (3)NO_2 \\ (1)SO_3 \cdot ba \end{cases}$$

Aus dem Toluidinsalze wurde durch Kochen mit überschüssigem Bariumhydrat, Verjagen des freigewordenen Toluidins und Sättigen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure das entsprechende Bariumsalz dargestellt. Dasselbe krystallisiert aus Wasser in goldgelben Blättchen; es ist in heissem Wasser unschwer, in kaltem aber nur wenig löslich, weshalb es leicht in reinem Zustande und in guter Ausbeute erhalten werden kann.

Analyse:

0,2047 gr. s. ergaben 0,0628 gr. $BaSO_4$.

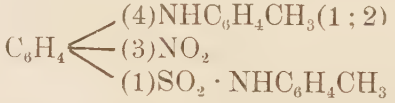
Berechnet für $C_{26}H_{22}S_2N_4O_{10}Ba$	Gefunden
Ba = 18,24	17,98

Durch genaues Ausfällen des Bariums aus diesem Salze mittels Schwefelsäure erhält man die freie Sulfosäure, welche, nachdem sie auf dem Wasserbade zu einer Syrup-artigen Flüssigkeit eingedampft war,

im Vacuum-Exsiccator in langen lebhaft dunkelroten Nadeln anschoss. Dieselbe ist so hygroscopisch, dass sie an der Luft in kurzer Zeit zerfliesst. Von einer genaueren Untersuchung der Sulfosäure selbst wurde abgesehen, da sich bald herausstellte, dass die Abspaltung der Sulfogruppe aus dem leicht erreichbaren Bariumsalze nicht mehr Schwierigkeiten bot, als aus der freien Säure.

Zur Charakteristik dieser Verbindungen mag noch das

4) p- (1 ; 2) toluido-m-nitro-Benzolsulfo- (1 ; 2) toluidid dienen.



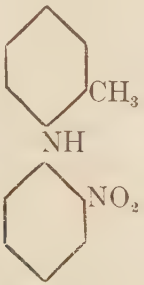
Aus dem p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosaurem Kalium wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das entsprechende Sulphochlorid erhalten. Dasselbe wurde in der fünf-fachen Menge o-Toluidin etwa eine halbe Stunde gekocht. Das Reaktionsgemisch hatte eine tiefrote Färbung angenommen. Nach Entfernung des überschüssigen Toluidins durch Wasserdämpfe hatte sich der resultierende Körper als eine harzige Masse ausgeschieden. Dieselbe wurde in Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Bei dem Erkalten fielen schöne goldfarbene Blättchen vom Schmelzpunkte 170°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, weniger löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser

Analyse:

I. 0,2577 gr. s. ergaben 0,5749 gr. CO_2
0,1174 gr. H_2O.
II. 0,1870 gr. s. „ $v = 17{,}8$; $b = 759$; $t = 21$.
III. 0,2136 gr. s. „ 0,1256 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N_3SO_4$	Gefunden I	II	III
C = 60,45	60,84	—	—
H = 4.79	5,06	—	—
N = 10,58	—	10,82	—
S = 8,06	—	—	8,08.

5) o-nitrophenyl-o-Tolylamin



Es wurde nun die Abspaltung der Sulfogruppe sowohl aus der freien Sulfosäure als auch aus dem Bariumsalze nach den Angaben von Merz und Weith[1]), welche diese Reaktion zuerst ausführten, vorgenommen. Ein Teil der zu spaltenden Substanz wurde mit 10—12 Teilen concentrierter Salzsäure von 23,5 Grad B. in ein Rohr eingeschlossen und erhitzt. Nach verschiedenen Versuchen ergab sich, dass die beste Ausbeute bei 2—3stündigem Erhitzen auf 120° bis 130° erhalten wurde. Bei Anwendung höherer Temperaturen bildeten sich in zunehmendem Maasse teerige Nebenprodukte, aus denen das gesuchte Produkt nur schwierig und in geringen Mengen isoliert werden konnte. Desgleichen lieferte die Einhaltung einer niederen Temperatur als 120° keine befriedigende Resultate, da die Einwirkung auch bei längerer Dauer der Erwärmung garnicht oder nur unvollkommen eintrat. Ferner stellte sich

[1]) Ber. 3. 196.

heraus, dass die Spaltung der freien Sulfosäure und diejenige des Bariumsalzes in gleicher Weise verlaufen. Nach erfolgter glatter Reaktion bestand der Rohrinhalt aus einer dunklen, undurchsichtigen Flüssigkeit und einer ausgeschiedenen harzigen Masse. Der resultierende Körper war zum Teil ungelöst in den harzigen Bestandteilen, zum Teil aber in der concentrierten Salzsäure in Lösung gegangen, aus welcher er durch Zusatz von Wasser in dunkelrot gefärbten Flocken ausfiel. Die verdünnte Säure wurde abfiltriert und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Nach einigem Kochen mit Tierkohle wurde die Lösung vorsichtig mit Wasser so versetzt, dass bei 60° bis 70° eine feine ölige Ausscheidung eintrat. Bei weiterer Abkühlung klärte sich die Lösung wieder unter Abscheidung sehr schöner hellgelber Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde bei 76° bis 77° gefunden.

Über das Ergebnis des Verfahrens ist zu bemerken, dass, während P. Fischer bei der analogen Bildung des o-Nitrodiphenylamins eine Ausbeute von 60 bis 70 Procent angiebt, dieselbe im vorliegenden Falle 40 Procent nicht überstieg.

Das o-nitrophenyl-o-Tolylamin ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in Glycerin und unlöslich in Wasser.

In Bezug auf die Basicität dieses Körpers ist noch zu erwähnen, dass seine Lösung in absolutem Aether beim Durchleiten von Salzsäuregas kein Salz liefert.

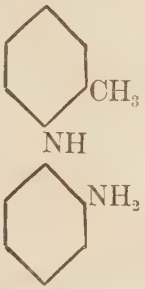
Analyse:

I. 0,2281 gr. s. ergaben 0,5756 gr. CO_2
0,1160 gr. H_2O.

II. 0,1890 gr. s. „ $v = 20{,}9$; $t = 19{,}5$; $b = 754{,}8$.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{13}H_{12}N_2O_2$	I	II
C = 68,42	68,81	—
H = 5,26	5,60	—
N = 12,28	—	12,51.

6) o-amidophenyl-o-Tolylamin.



Diese Base wurde zunächst durch Reduktion des o-nitrophenyl-o-Tolylamins dargestellt. Ein Teil des Nitrokörpers wurde mit ca. 10 Teilen Schwefelamonium in ein Rohr eingeschlossen und 2—3 Stunden auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann mit etwas überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt, und der Alkohol und Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt. Nach dem Erkalten wurde vom Schwefel abfiltriert. Die Lösung zeigte anfangs eine schwache Rosa-Färbung, welche bei längerem Stehen an der Luft in ein tiefes Ponçeau-Rot überging. Durch Zusatz von Natronlauge wurde die Base in hellen Flocken gefällt, welche entweder aus Wasser umkrystallisiert oder besser aus der schwach alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdämpfen übergetrieben wurden. Das anfangs ölig getrübte Destillat klärte sich bald unter Ausscheidung glänzender weisser Blättchen, welche bei 60° schmelzen.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol; wenig löslich in Glycerin und heissem Wasser; fast unlöslich in kaltem Wasser.

Als Abkömmling des o-Phenylendiamins zeigte die Base auch die Reaktionen des letzteren. Schwefelsäure rief eine tiefblaue Färbung hervor. — Eisenchlorid erzeugte einen roten Niederschlag, in verdünnter Lösung eine starke Rotfärbung. Durch letztere Reaktion konnten geringe Spuren des Körpers erkannt werden. — Mit Benzoin auf 180° erhitzt, trat eine Kondensation ein, was an dem Entweichen von Wasserdämpfen erkannt werden konnte. Die alkoholische Lösung des resultierenden Körpers zeigte eine starke grünlich-blaue Fluorescenz.

Die Lösungen des o-amidophenyl-o-Tolylamins oxydieren leicht an der Luft, während der getrocknete Körper beständig ist.

Stickstoffbestimmung.

0,2078 gr. s. lieferten v = 25,3; t = 12,8
b = 754.

Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{14}N_2$	
N = 14,14	14,31.

7) p- (1 ; 2) toluido-m-amidobenzolsulfosaures Barium.

$$C_6H_3 \begin{cases} NHC_6H_4CH_3(1;2) \\ NH_2 \\ SO_3ba \end{cases}$$

Dieser Körper wurde dargestellt, um zu versuchen ob aus ihm das oben besprochene o-amidophenyl-o-Tolylamin leichter als auf dem vorigen Wege zu erhalten sei. Es wurde zunächst das in 3) besprochene toluidonitrobenzolsulfosaure Barium reduciert, und zwar nach der für in Wasser lösliche Körper so sehr bequemen Methode von Claisen durch Ferrosulfat und Bariumhydrat.

Folgende Gleichungen mögen den Vorgang skizzieren.

$$R \cdot NO_2 + 6\,FeSO_4 + 6\,Ba(OH)_2 + 6\,H(OH) =$$
$$R \cdot NH_2 + 3\,Fe_2(OH)_6 + (BaSO_4)_6 + 2\,H_2O.$$

Das zu reducierende Salz wurde in heissem Wasser gelöst, dazu die berechneten Mengen von Bariumhydrat und Ferrosulfat in heisser Lösung gesetzt. Aus der von dem braun-schwarzen Niederschlag von Eisenoxydhydrat abgesogenen Flüssigkeit krystallisierte das gewünschte Bariumsalz in weissen Blättchen mit $3^1/_2$ Mol. Wasser. Die wässerige Lösung oxydierte sich leicht, färbte sich beim Stehen an der Luft rot und gab auch mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Es sei noch bemerkt, dass das Krystallwasser derartig fest gehalten wurde, dass erst nach dem Erhitzen auf reichlich 200° das Gewicht ein constantes wurde. Eine Zersetzung des Körpers erfolgt bei etwa 240°.

Analyse:

I. 0,2258 gr. lufttrockener Substanz ergaben 0,019 gr. Krystallwasser.

II. 0,2068 gr. getrockneter Substanz ergaben 0,0712 gr. $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden	
$C_{26}H_{26}N_4O_6S_2Ba$	I	II
Ba = 19,97	—	20,24
für $3^1/_2$ Mol. H_2O = 8,29	8,41	—

8) Es wurde nun versucht, aus diesem Salze die Sulfogruppe durch Erhitzen mit Salzsäure zu eliminieren. Zunächst erhielt ich, obwohl Schwefelsäure nachzuweisen war, den gewünschten Körper nicht sondern nur blaue Farbstoffe, welche sich jedenfalls durch die Einwirkung der freigewordenen Schwefelsäure auf das zugleich entstehende o-Phenylendiamin-Derivat gebildet hatten. Ich setzte dann bei den weiteren Versuchen genügend Chlorbarium zum Reaktionsgemisch, um die frei werdende Schwefelsäure sofort zu binden. Auf diese Weise gelang es,

die gewünschte Base zu erhalten. Dieselbe wurde aus der schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen abdestilliert und krystallisierte wie früher aus dem anfangs ölig getrübten Destillat in weissen, glänzenden Blättchen. Dieser Körper war allen Eigenschaften und Reaktionen wie dem Schmelzpunkte nach (60°) mit dem in 6) beschriebenem o-amidophenyl-o-Tolylamin identisch.

Die Ausbeute war auf diesem Wege weit günstiger, da die Abspaltung der Sulfogruppe aus dem Amidokörper schon bei niederer Temperatur, 110°, und in Folge dessen auch mit weniger Verlust an Substanz vor sich ging, als aus dem entsprechenden Nitrokörper.

9) Die Einwirkung des Aethylamins auf die Chlornitrobenzolsulfosäure lieferte das p-aethylamido-m-nitro-benzolsulfosaure Barium.

$$C_6H_3 \begin{cases} NH \cdot C_2H_5 & (4) \\ NO_2 & (3) \\ SO_3ba & (1) \end{cases}$$

Um von der ziemlich teueren Base möglichst wenig zu verbrauchen, wurde versucht, die sich bei dem Vorgange bildende Salzsäure durch Natrium zu binden, indem essigsaures Natrium beigemengt wurde. Die Reaktion wurde wie folgt eingeleitet.

Je ein Molekül Chlornitrobenzolsulfosäure, Aethylamin in alkoholischer Lösung und Natriumacetat wurden in ein Rohr eingeschlossen. Schon in der Kälte trat schwache Gelbfärbung ein; vollendet wurde die Einwirkung bei mehrstündigem Erhitzen auf 120°. Nach dem Erkalten war die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. An den Glaswänden konnte man deutlich eine grosse Anzahl wohlausgebildeter Chlornatrium-Krystalle beobachten. Die Reaktion war ohne Zweifel nach folgender Gleichung vor sich gegangen.

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\NO_2\\SO_3H\end{cases}+C_2H_5NH_2+CH_3CO\cdot ONa =$$

$$C_6H_3\begin{cases}NH\cdot C_2H_5\\NO_2\\SO^3H\end{cases}+NaCl+CH_3COOH$$

Der Rohrinhalt wurde zur Darstellung des Bariumsalzes mit Bariumhydrat gekocht, und der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt. Aus dem Filtrat krystallisierte bei dem Erkalten das gesuchte Salz in sehr schönen gelben Nadeln mit einem Molekül Wasser. Der ganze Process verlief derartig glatt, dass das Salz schon nach der ersten Krystallisation zur Analyse verwandt werden konnte. Das Resultat derselben war folgendes:

I. 0,2259 gr. der lufttrockenen Substanz enthielten 0,0064 gr. Wasser.

II. 0,2195 gr. des wasserfreien Körpers ergaben 0,0815 gr. $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{16}H_{18}N_4O_{10}S_2Ba$	I	II
1 Mol. $H_2O = 2{,}79\,\%$	2,83	—
$Ba = 21{,}85$	—	21,83.

10) o-Nitroaethylanilin.

$$C_6H_4\begin{cases}NHC_2H_5 & (1)\\NO_2 & (2)\end{cases}$$

Es wurde nun versucht, durch Trennung der Sulfogruppe zu dem von A. Hempel[1]) durch Einwirkung von o-Nitrophenylaethylenaether auf Aethylanilin dargestellten o-Nitroaethylanilin zu gelangen. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen wie in 5) vorgenommen, und verlief glatt. Das ent-

[1]) Journal f. pr. Ch. II. 39. 199.

standene Produkt war in der concentrierten Salzsäure in Lösung gegangen, schied sich aber nach dem Erkalten zum Teil in öligen Tropfen wieder aus; das noch in Lösung gebliebene wurde durch Zusatz von Wasser gefällt. Das stark verdünnte Reaktionsgemisch wurde mit Aether ausgeschüttelt.

Bei dem Verdampfen des Aethers zeigte sich, dass das o-Aethylnitranilin äusserst leicht flüchtig ist und sogar mit Aether in erheblichen Mengen überging. Bei einem weiteren Versuche neutralisierte ich daher zunächst den Rohrinhalt mit Natronlauge und destillierte das ausgeschiedene Öl aus einem Kolben mit langem Hals durch Wasserdämpfe. Auf diese Weise erhielt ich ein reines, im wässerigen Destillat in grossen gelben Tropfen abgelagertes Produkt. Da dasselbe selbst unter 22 mm Druck nicht unzersetzt destillierte, befreite ich es von dem anheftenden Wasser im Vacuum-Exsiccator.

Der Körper zeigte dieselben Eigenschaften, wie der von A. Hempel dargestellte.

Während bei der früher besprochenen analogen Bildung des o-Nitropenyl-o-tolylamins eine Ausbeute von etwa 40% erzielt wurde, war das Ergebnis dieser Reaktion ein weit günstigeres, indem die factische Ausbeute hinter der theoretischen nur um ein Geringes zurückblieb.

Bei der Analyse lieferten:

I. 0,1952 gr. Substanz 0,4137 gr. CO_2
0,1112 gr. H_2O.

II. 0,1430 gr. Substanz $v = 21,7$; $t = 24$; $b = 758$.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$	Gefunden I	II
C = 57,83	57,79	—
H = 6,02	6,32	—
N = 16,87	—	16,96.

11) p- (1 ; 4) toluido - m - nitrolbenzolfosaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}(4)NH.C_6H_4CH_3\ (1;4)\\(3)NO_2\\(1)SO_3ba\end{cases}$$

Die Einwirkung des p-Toluidins auf die Chlornitrobenzolsulfosäure wurde nach der in 9) benutzten bequemen Methode in alkoholischer Lösung vorgenommen. Allerdings reichte in diesem Falle eine Temperatur von 120° bis 130° nicht aus, sondern es erwies sich ein 2 -3stündiges Erhitzen auf 180° als notwendig; die Ausbeute wurde jedoch durch die Erhöhung der Temperatur nicht beeinträchtigt. In der schon früher angegebenen Weise wurde das entsprechende Bariumsalz dargestellt, welches aus Wasser in goldglänzenden Blättchen mit 1 Mol. H_2O krystallisiert. Seine Löslichkeit ist eine wesentlich geringere als diejenige des in 3) beschriebenen isomeren Körpers.

Analyse:

I. 0,2483 gr. Salz enthielten 0,0062 gr. H_2O.
II. 0,2421 gr. entwässerter Substanz lieferten 0,0755 gr. $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{26}H_{22}N_4O_{10}S_2Ba$		I	II
1 Mol. H_2O =	2,34 %	2,49	—
Ba =	18,24 %	—	18,33.

12) o-nitrophenyl-p-Tolylamin.

$$C_6H_4\begin{cases}(1)NH\cdot C_6H_4CH_3\ (1;4)\\(2)NO_2\end{cases}$$

Nach fünfstündigem Erhitzen des soeben besprochenen Bariumsalzes mit Salzsäure auf 130° war noch keine Schwefelsäure-Reaktion zu bemerken. Die Spaltung trat in diesem Falle erst ein, als die Temperatur successive auf reichlich 140° gesteigert

wurde. Durch die Notwendigkeit der höheren Temperatur wurde die Ausbeute, auch wenn Chlorbarium beigemengt war, sehr beeinträchtigt. Die Reaktion lieferte derartig viele teerige Nebenprodukte, dass es nur schwer gelang, den erstrebten Körper zu isolieren.

Um zu untersuchen, ob vielleicht hier die Abspaltung aus der freien Sulfosäure ein besseres Resultat lieferte, wurden etwa 10 gr. derselben durch genaues Ausfällen des Bariums aus dem Salze mittelst Schwefelsäure dargestellt. Die erhaltene Säure war in Wasser nicht so stark löslich und nicht derartig hygroskopisch als die früher erwähnte entsprechende o-Toluidin-Verbindung.

Nach zweistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 125° konnte in einer Probe durch Chlorbarium keine Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Dieses gelang auch hier erst, als die Temperatur auf 142° gesteigert wurde. Das Reaktionsgemisch zeigte denselben Charakter wie bei der Abspaltung aus dem Bariumsalze. 10 gr. der Sulfosäure ergaben etwa nur 1 gr. des von M. Schöpff[1]) durch geeignete Einwirkung von p-Toluidin auf o-Bromnitrobenzol dargestellten o-nitrophenyl-p-Tolylamins, welches aus verdünntem Alkohol in dunkel-orangefarbenen Nadeln fiel. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit dem von M. Schöpff angegebenen bei 68° gefunden.

13) p- (as-m) xylidido-m-nitrobenzolsulfosaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}(4)NHC_6H_3(CH_3)_2(1;2;4)\\(3)NO_2\\(1)SO_3ba\end{cases}$$

[1]) Ber. 23. 1842.

Analog der Einwirkung des p-Toluidins wurde die des as-m-Xylidins eingeleitet. Die Reaktion verlief bei derselben Temperatur glatt. Das gebildete Bariumsalz fiel aus der wässerigen Lösung in lebhaft roter Farbe körnig und ohne Krystallwasser.

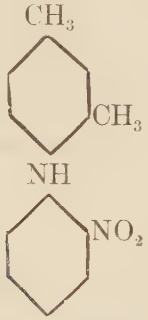
Eine Bariumbestimmung ergab:

0,2162 gr. Substanz lieferten 0,0648 gr. $BaSO_4$.

Für $C_{28}H_{26}N_4O_{10}S_2Ba$

Berechnet	Gefunden
Ba = 17,58	17,62.

14) o-nitrophenyl-as-m-xylylamin.



Die gleichen Schwierigkeiten, welche der in 12) beschriebene Versuch bot, wiederholten sich bei der Spaltung des soeben besprochenen Bariumsalzes. Die Reaktion trat ein bei einer Temperatur von 140° bis 145°. Auch hier bildeten sich derartig viel teerige Nebenprodukte, dass es mir nur durch viele Versuche und Anwendung von viel Material gelang, eine geringe Menge des o-nitrophenyl-as-m-Xylylamins in reinem Zustande zu erhalten. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in hellroten Nadeln und schmilzt bei 59°.

Aus Mangel an Substanz war es mir nur möglich, eine Stickstoff-Bestimmung zu machen, welche folgendes Resultat lieferte:

0,1489 gr. s. ergaben v = 15,4; t = 20; b = 757.

Für $C_{14}H_{14}N_2O_2$

Berechnet	Gefunden
N = 11,57	11,78.

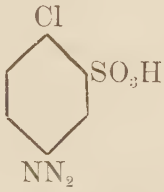
Da die letzteren Versuche wenig befriedigende Resultate ergaben, wandte ich mich zu der Untersuchung der Bildung secundärer aromatischer und alliphatischer Para-Nitroanilinderivate durch Trennung der Sulfogruppe aus den entsprechenden Sulfosäuren resp. deren Bariumsalzen.

Es sei vorher noch erwähnt, dass das Monomethylanilin wie das m-Nitranilin, nachdem sie mit Chlornitrosulfosäure und Natriumacetat in ein Rohr eingeschlossen waren, auch bei Steigerung der Temperatur bis auf 220° keine Reaktion hervorriefen.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin trat Zersetzung ein; die Rohre hielten auch nach dem Erkalten starken Druck.

Bildung von secundären Para-Nitranilinderivaten.

Durch Sulfurierung des p-Chlornitrobenzols erhielt P. Fischer[1]) die o-Chlor-m-nitro-Benzolsulfosäure.



Mit diesem Körper reagieren die Amine erst bei etwas höherer Temperatur als mit derjenigen Sulfosäure, in welcher die Nitro-Gruppe in Ortho- und die Sulfogruppe in Para-Stellung zum Chlor stehen.

Die Versuche wurden sämmtlich in der Weise eingeleitet, dass je ein Molekyl des betreffenden Amins, der Chlornitrosulfosäure und Natriumacetat mit Alkohol als Lösungsmittel in Glasrohre eingeschlossen wurden. Nach beendeter Reaktion wurde der Rohrinhalt zur Darstellung des Bariumsalzes mit Bariumhydrat gekocht, und der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt.

1) o- (1 ; 2) toluido-m-nitrobenzolsulfosaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}(1)NH\cdot C_6H_4CH_3\ (1\,;2)\\(2)SO_3ba\\(4)NO_2\end{cases}$$

Das o-Toluidin wirkte verhältnismässig schwer auf die Sulfosäure ein. Das Reaktionsgemisch musste,

[1]) Ber. 24. 3785.

um gute Ausbeute zu geben, 3—4 Stunden auf 220° erhitzt werden. Das Bariumsalz krystallisierte in kleinen gelben Schuppen mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser.

Die Löslichkeit dieses und der noch folgenden analog constituierten Bariumsalze in Wasser ist durchschnittlich eine noch geringere als diejenige der in I. besprochenen Salze.

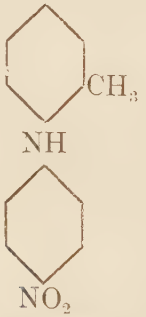
Analyse:

I. 0,1868 gr. lufttrockener Substanz enthielten 0,0108 gr. Wasser.

II. 0,1760 gr. entwässerter Substanz lieferten 0,0539 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{26}H_{22}S_2N_4O_{10}Ba$	Gefunden I	II
$Ba = 18{,}24\,\%$	—	18,02.
$2^1/_2$ Mol. $H_2O = 5{,}83\,\%$	5,78	—

2) p-nitrophenyl-o-Tolylamin.



Es stellte sich bald heraus, dass die Sulfogruppe in der Orthostellung zur Amidogruppe und Metastellung zur Nitrogruppe weit leichter vom Benzolkern getrennt werden kann, als in der unter I besprochenen Stellung. Die Spaltung war vollständig und die Ausbeute nahezu quantitativ, wenn das eben besprochene Bariumsalz, mit der zwölffachen Menge concentrierter Salzsäure eingeschlossen, etwa 2—3 Stunden nur im siedenden Wasserbade erhitzt wurde.

Nach dem Erkalten des Rohrs war der entstandene Körper zum Teil als feste, harzige Masse ausgeschieden, zum Teil aber noch in der concentrierten Säure in Lösung, aus welcher er durch Zusatz von Wasser flockig ausfiel. Nachdem das Produkt von der verdünnten Säure abfiltriert und mit Wasser gewaschen war, wurde es in Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht.

Die mässig concentrierte heisse alkoholische Lösung wurde mit kaltem Wasser so lange versetzt, bis die Flüssigkeit sich ölig zu trüben begann. Dieselbe wurde wieder zum Sieden erhitzt, wodurch sie wieder klar wurde, und dann schnell durch ein Faltenfilter in heissem Trichter filtriert. Aus dem Filtrat fiel das p-nitrophenyl-o-Tolylamin sofort in sehr schönen blassgrünen Blättchen, welche gegen starkes Licht einen stahlblauen Reflex zeigen. Letztere Eigenschaft ist allen in II dargestellten Para-Nitrokörpern gemein, und scheint für dieselben charakteristisch zu sein.

Der Schmelzpunkt liegt bei 113° bis 114°. Derselbe ist also verglichen mit demjenigen des in I 5 beschriebenen isomeren o-nitrophenyl-o-Tolylamins durch den Wechsel der Nitrogruppe aus der Ortho- in die Para-Stellung um 37° gestiegen.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform; weniger löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff; fast unlöslich in Glycerin und unlöslich in Wasser. Da die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers und der noch in der Folge zu besprechenden Homologen keine wesentlichen Verschiedenheiten aufweisen, können die hier gemachten Angaben auch für die letzteren gelten.

Analyse:

I. 0,2437 gr. s. lieferten 0,6092 gr. CO_2
0,1262 gr. H_2O.

II. 0,1760 gr. s. lieferten v = 18,8; t = 22,5; b = 766,5.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{13}H_{12}N_2O_2$	I	II
C = 68,42	68,18	—
H = 5.26	5,75	—
N = 12,28	—	12,18.

Um zu untersuchen, wie weit die Abspaltung unter den oben angeführten Bedingungen vor sich geht, machte ich folgenden Versuch.

1,8 gr. des reinen Salzes, 18 cc Salzsäure von 23,5° B. und 0,44 gr. krystallisiertes Chlorbarium wurden in ein Rohr eingeschlossen und etwa drei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt.

Bei vollständiger Trennung der Sulfogruppe berechnet sich die gebildete Schwefelsäure auf 0,44 gr. Von dieser werden durch die im Ausgangskörper enthaltenen 0,31 gr. Barium und durch das hinzugefügte Chlorbarium 90% gebunden. Nach dreistündiger Einwirkung wurde eine Probe mit Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat zeigte auf Zusatz von Chlorbariumlösung noch eine derartige Schwefelsäure-Reaktion, dass daraus auf eine vollständige Spaltung des angewandten Bariumsalzes geschlossen werden konnte.

Der Ertrag war auch ein guter. Ich erhielt aus 1,8 gr. des sulfosauren Bariums 0,8 gr. krystallisiertes reines p-nitrophenyl-o-Tolylamin, welches einer Ausbeute von ca. 80% entspricht.

3) p-Nitrodiphenylamin.

$$C_6H_4\begin{cases}NH \cdot C_6H_5 & (1)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$$

Das mir gütigst von Herrn P. Fischer zur Verfügung gestellte o-anilido-m-nitro-benzolsulfosaure Barium wurde der Einwirkung von Salzsäure unter den in 2) angewandten Bedingungen unterworfen. Nach etwa zweistündigem Erhitzen fiel aus

der concentrierten Säure auf Zusatz von Wasser in reichlicher Menge ein tiefgelber Niederschlag. Derselbe krystallisierte aus verdünntem Alkohol in sehr schönen orangefarbenen Blättchen, und war an seinem Aussehen wie an dem bei 132° liegenden Schmelzpunkte als das von O. N. Witt[1]) und von E. Lellmann[2]) auf schon früher angegebenen Wegen dargestellte p-Nitrodiphenylamin zu erkennen.

Der Ertrag war derartig günstig, dass ich aus 1 gr. angewandter Substanz 0,5 gr. des reinen Abspaltungsproduktes erhielt, was etwa 88% der theoretischen Ausbeute entspricht.

4) o- (1;4) toluido-m-nitro-benzolsulfosaures Barium.

$$C_6H_3 \begin{cases} (1)NHC_6H_4CH_3 \ (1;4) \\ (2)SO_3ba \\ (4)NO_2 \end{cases}$$

Die Einwirkung des p-Toluidins auf die Chlornitrobenzolsulfosäure ging leichter vor sich, als die des o-Toluidins und war schon bei dreistündigem Erhitzen auf etwa 180° vollständig. Das resultierende Bariumsalz war in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisierte aus demselben in goldglänzenden Blättchen mit 1 Molekül Wasser. Dieses Salz ist dem Aussehen nach von dem in I;11 beschriebenen isomeren Körper nicht zu unterscheiden.

Analyse:

I. 0,199 gr. des Salzes enthielten 0,0054 gr. H_2O.

II. 0,1936 gr. entwässerter Substanz lieferten 0,06 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{26}H_{22}N_4O_{10}S_2Ba$		Gefunden I	II
1 Mol. H_2O =	2,34%	2,71	—
Ba =	18,24%	—	18,22.

[1]) Ber. 11. 756.

[2]) Ber. 15. 826.

5) p-nitrophenyl-p-Tolylamin.

$$C_6H_4\begin{cases}(1)NH \cdot C_6H_4CH_3 \ (1;4)\\(4)NO_2\end{cases}$$

Die Spaltung durch Salzsäure ging wie in den vorhergehenden Fällen leicht und mit guter Ausbeute von Statten. Das Produkt krystallisierte aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 136° schmelzen. Der Schmelzpunkt ist wiederum im Vergleich zu demjenigen des in II ; 2 beschriebenen isomeren Körpers durch die Para-Stellung der Methylgruppe um 22° gestiegen.

I. 0,2552 gr. s. lieferten 0,6391 gr. CO_2
0,1280 gr. H_2O.

II. 0,1508 gr. s. lieferten v = 16,7; t = 23; b = 759,6.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$	Gefunden I	II
C = 68,42	68,29	—
H = 5,26	5,57	—
N = 12,28	—	12,47.

6) o-aethylamido-m-nitro-benzolsulfosaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}(1)NHC_2H_5\\(2)SO_3ba\\(4)NO_2\end{cases}$$

Das Aethylamin wirkt auf die o-Chlor-m-nitro-Benzolsulforäure leichter ein als die schwächerbasischen aromatischen Amine. Die Reaktion war bei dreistündigem Erhitzen auf 140° vollendet. Das Bariumsalz krystallisiert in feinen hellgelben Nadeln mit 5 Molekülen Wasser.

Analyse:

I. 0,1770 gr. Substanz hielten 0,0226 gr. H_2O.
II. 0,1544 gr. getrockneter Substanz ergaben 0,0571 gr. $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{16}H_{18}N_4O_{10}S_2Ba$	I	II
5 Mol. $H_2O = 12{,}55\,\%$	12,76	—
$Ba = 21{,}85\,\%$	—	21,90.

7) p-Nitroaethylanilin.

$$C_6H_4\begin{cases}NHC_2H_5 & (1)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$$

Durch Erhitzen des soeben besprochenen Bariumsalzes mit concentrierter Salzsäure im Wasserbade erhielt ich leicht und in sehr guter Ausbeute das zuerst von Weller[1]) durch Kochen von p-Aethylacetnitranilid mit Kalilauge dargestellte p-Nitroaethylanilin. Dasselbe krystallisiert aus verdünnten Lösungen in langen strohgelben Nadeln mit starkem bläulichen Reflex.

Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit dem von Weller angegebenen bei 95° bis 96° gefunden. Zur Sicherheit wurde noch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche folgendes Resultat lieferte:

0,1964 gr. s. lieferten $v = 29{,}3$; $t = 21°$; $b = 750$.

Berechnet	Gefunden
für $C_8H_{10}N_2O_2$	
$N = 16{,}87$	16,75.

8) p- (as-m-)xylidido-m-nitro-benzolsulfosaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}(1)NHC_6H_3(CH_3)_2 & (I;2;4)\\ (2)SO_2ba\\ (4)NO_2\end{cases}$$

Das as-m-Xylidin wirkte auf die Ausgangssulfosäure bei etwa 180° in der gewünschten Weise. Das resultierende Bariumsalz fiel aus Wasser in

[1]) Ber. 16. 31.

lebhaft gelber Farbe körnig aus. Gleich dem in I: 13 beschriebenen isomeren Körper enthält auch dieses Salz kein Krystallwasser und zeigt ebenfalls nicht die Neigung, sich aus der Lösung in ausgeprägter Krystallform auszuscheiden.

Analyse:

0,1930 gr. s. ergaben 0,0075 gr. $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden
für $C_{28}H_{26}N_4O_{10}S_2Ba$	
Ba = 17,58 %	17,49 %.

9) p-nitrophenyl-as-m-Xylylamin.

$$C_6H_4\begin{cases}(1)NHC_6H_3(CH_3)_2 & (1;2;4)\\ NO_2\end{cases}$$

Die Trennung der Sulfogruppe ging auch hier ohne Schwierigkeiten und mit guter Ausbeute von Statten.

Der resultierende Körper fiel aus der concentrierten Salzsäure auf Zusatz von Wasser flockig aus und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in grossen broncefarbenen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°.

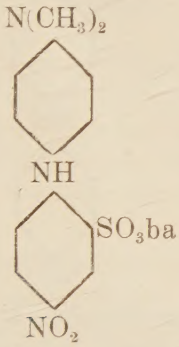
Analyse:

I. 0,2024 gr. s. lieferten 0,5134 gr. CO_2
0,1125 gr. H_2O.

II. 0,1140 gr. s. lieferten v = 11,6; t = 22,3; b = 767.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	I	II
C = 69,42	69,17	—
H = 5,78	6,17	—
N = 11,57	—	11,60.

10) o - dimethylparaphenylendiamido - m - nitrobenzolsulfosaures Barium.



Das unsymmetrische Dimethylparaphenylendiamin wurde mit Chlornitrobenzolsulfosäure und Natriumacetat in aequivalenten Mengen in ein Rohr eingeschlossen und dasselbe etwa 2 Stunden auf 150° erhitzt. Unter diesen Bedingungen ging die Reaktion in der Weise vor sich, dass die dimethylierte Amidogruppe unverändert blieb, während die gegenüberliegende in die Reaktion eintrat. Da sich bei diesem Vorgange nicht unwesentliche Mengen von Nebenprodukten bildeten, war die Ausbeute eine etwas geringere, als bei den früheren analogen Processen.

Es wurde auch hier das ziemlich schwer lösliche Bariumsalz dargestellt, welches aus der sehr dunklen Lösung in dunkelroten Nadeln krystallisierte.

Analyse:

0,2508 gr. s. ergaben 0,0714 gr. $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_{28}H_{30}N_6O_{10}S_2Ba$	
	Ba = 16,93	16,74.

11) p-nitro-p-dimethylamido-Diphenylamin.

Aus dem Bariumsalze wurde die Sulfogruppe mittels Salzsäure durch Erhitzen im Wasserbade abgespalten. Die Reaktion verlief glatt und mit guter Ausbeute. Da der resultierende Körper um eine Amidogruppe reicher ist als die bisher besprochenen Amine, zeigte er auch grössere basische Eigenschaften und fiel nicht wie jene aus der concentrierten Säure durch Zusatz von Wasser. Der stark verdünnte Rohrinhalt wurde mit wenig überschüssiger Natronlauge versetzt, wodurch die Base in dunkelroten Flocken ausgeschieden wurde. Dieselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in braun-roten Blättchen, welche bei 139° schmelzen. Auch dieser Körper zeigt gegen starkes Licht den charakteristischen stahlblauen Reflex.

Wegen Mangels an Substanz konnte ich leider nur eine Stickstoff-Bestimmung machen, welche folgendes Resultat lieferte.

0,1984 gr. s. ergaben $v = 29{,}4$; $t = 23°$; $b = 758{,}5$.

Für $C_{14}H_{15}N_3O_2$

Berechnet	Gefunden
$N = 16{,}34$	16,28.

Dieser Körper bietet an sich Interesse, da sein Reduktionsprodukt, das dimethyl - diparadiamido-

Diphenylamin, die Lenkobase des dimethylierten Indamins ist. Ebenfalls wegen Mangels an Substanz war es mir nicht mehr möglich, diese Reduktion auszuführen.

Auf Grund der in der in I und II besprochenen Versuche glaube ich nun über die Verwendbarkeit der Methode zur Darstellung mononitrierter aromatischer secundärer Amine durch Spaltung der betreffenden Sulfosäuren mittels Salzsäure Folgendes schliessen zu können.

Die Ortho nitrodiphenylaminderivate lassen sich auf dem bezeichneten Wege zwar darstellen, jedoch ist der Ertrag wegen der schlechten Ausbeute bei dem Spaltungsprocesse namentlich bei den höher constituierten Verbindungen ein zu wenig lohnender, so dass die Anwendung der Methode zur Herstellung grösserer Mengen der soeben bezeichneten Körperklasse nicht zu empfehlen ist. Falls man aber zu ihren Reduktionsprodukten gelangen will, erscheint der in I; 7 und 8 eingeschlagene Weg empfehlenswerth; denn erstens ist das Claisensche Verfahren zur Reduktion des eine Nitrogruppe enthaltenden Bariumsalzes ein ebenso bequemes wie lohnendes, zweitens ergiebt die Spaltung des reducierten Bariumsalzes eine weit bessere Ausbeute, als die des entsprechenden Nitrokörpers.

Ferner erscheint die in Rede stehende Methode anwendbar für die Gewinnung alkylierter Orthonitraniline, da sowohl die Darstellung der entsprechenden Sulfosäuren als auch deren Spaltung mittels Salzsäure leicht von Statten geht und gute Ausbeute liefert.

Über die Darstellung der alkylierten wie phenylierten Para nitranilinderivate ist zu sagen, dass dieselbe auf dem in II eingeschlagenen Wege ausserordentlich leicht und lohnend ist. Erstens geht die

Einwirkung der Amine auf die o-Chlor-m-nitro-Benzolsulfosäure nach dem angegebenen Verfahren fast durchweg mit beinahe quantitativer Ausbeute vor sich. Zweitens verläuft auch die hier schon bei der Siedetemperatur des Wassers erfolgende Spaltung der Sulfosäuren derartig glatt, dass der wirkliche Ertrag hinter dem berechneten nur wenig zurückbleibt.

Die Thatsache, dass die Spaltung des p- (1;2) toluido-m-nitro-benzolsulfosauren Bariums schwerer ist als diejenige seines Reduktionsprodruktes; dass ferner die Spaltung des ersteren Salzes weit schwerer ist als diejenige des isomeren Körpers, in welchem die Amidogruppe in der einflussreicheren Ortho-Stellung zur Sulfogruppe steht, berechtigt zu dem Schlusse, dass die Leichtigkeit der Trennung der Sulfogruppe abhängt sowohl von dem Grade der Basicität des Körpers, als auch besonders von der Stellung der basischen Gruppen zur Sulfogruppe, und zwar scheint der zunehmende Einfluss der basischen Substituenten die Abspaltung der Sulfogruppe zu begünstigen.

An dieser Stelle möchte der Verfasser nicht verfehlen, seinen verehrten Lehrern, dem Herrn Geheimen Rath Professor Doktor Wickelhaus und dem Herrn Doktor M. Schöpff, für das seiner Arbeit entgegengebrachte Interesse herzlichst zu danken.